

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-335186

(43)Date of publication of application : 25.11.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-126818

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 02.05.2003

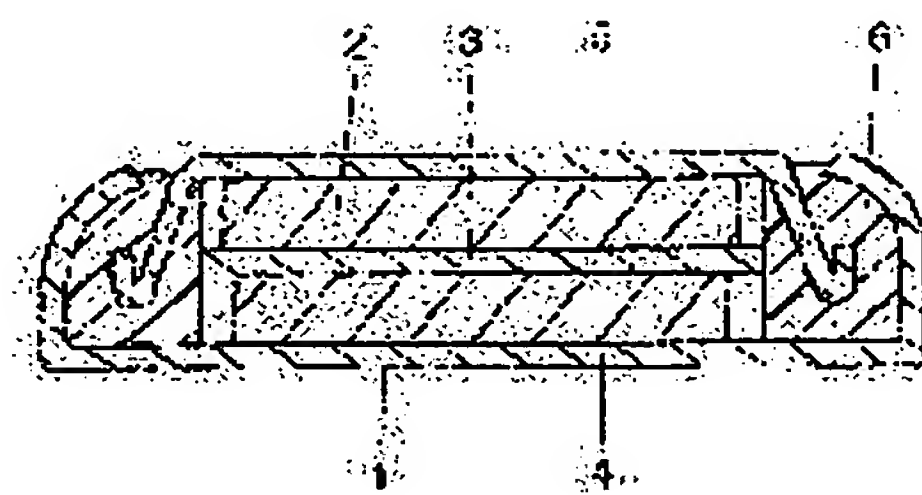
(72)Inventor : UENAE KEIICHIRO

(54) COIN-FORM NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coin-form nonaqueous secondary battery with excellent cycle characteristics and preservation characteristics by enhancing the mechanical intensity of at least either of electrodes.

SOLUTION: In the coin-form nonaqueous secondary battery made by containing a positive electrode, a negative electrode, a separator, and a nonaqueous electrolyte solution in an enclosed space formed of a positive electrode can, a negative electrode can, and a ring-shaped insulating gasket, at least either the positive electrode or the negative electrode is constituted of a pellet type molded body of a mixture containing at least an active material and a conductive auxiliary agent consisting of low crystalline carbon fiber with an average length of 100 μm or more with the surface coated with a highly conductive matter such as graphite, metal or the like. The low crystalline carbon fiber is preferred to have a carbon face interval d002 of 0.38 nm or more, and the graphite coating the surface is preferred to have a carbon face interval d002 of 0.37 nm or less, while the metal is preferred to be one not ionizing in the battery such as Al.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-335186

(P2004-335186A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

HO 1 M 4/02

HO 1 M 4/02

B

5 H O 2 9

HO 1 M 4/58

HO 1 M 4/02

C

5 H O 5 0

HO 1 M 4/62

HO 1 M 4/02

D

HO 1 M 10/40

HO 1 M 4/58

HO 1 M 4/62

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-126818 (P2003-126818)

(22) 出願日

平成15年5月2日 (2003.5.2)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

(72) 発明者 植苗 圭一郎

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AJ11 AK03 AL06
AL07 AM03 AM05 AM07 BJ03
CJ06 CJ08 CJ22 DJ08 DJ15
EJ01 EJ04 HJ04 HJ13
5H050 AA07 AA09 AA14 BA17 CA08
CA09 CB07 CB08 DA10 EA02
EA08 FA16 FA18 GA08 GA10
GA22 HA04 HA13

(54) 【発明の名称】 コイン形非水二次電池

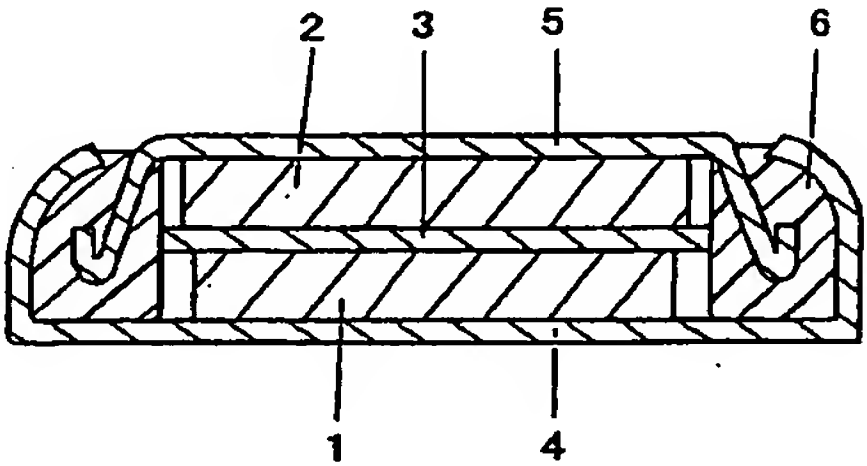
(57) 【要約】

【課題】 少なくとも一方の電極の機械的強度を高めて、サイクル特性および貯蔵特性が優れたコイン形非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極と、負極と、セパレータと、非水系の電解液とを、正極缶と負極缶と環状の絶縁性ガスケットとで形成される密閉空間内に収容してなるコイン形非水二次電池において、正極または負極の少なくとも一方の電極を、少なくとも活物質と、表面が黒鉛質や金属などの高導電性物質で被覆された平均繊維長100μm以上の低結晶炭素繊維からなる導電助剤とを含む合剤のペレット状成形体で構成する。前記低結晶炭素繊維としては炭素面間隔 d_{002} が0.38nm以上のものが好ましく、その表面を被覆する黒鉛質としては炭素面間隔 d_{002} が0.37nm以下のものが好ましく、金属としてはAlなどの電池内でイオン化しない金属が好ましい。

【選択図】

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、前記正極と負極との間に介在するセパレータと、非水系の電解液とを、正極缶と負極缶と環状の絶縁性ガスケットとで形成される密閉空間内に収容してなるコイン形非水二次電池であって、正極または負極の少なくとも一方の電極が、少なくとも活物質と、表面が黒鉛質、金属などの高導電性物質で被覆された平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 以上の低結晶炭素繊維からなる導電助剤とを含む合剤のペレット状成形体からなることを特徴とするコイン形非水二次電池。

【請求項 2】

正極活物質が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウムイオンの挿入・脱離が可能なリチウム含有複合酸化物からなることを特徴とする請求項 1 記載のコイン形非水二次電池。 10

【請求項 3】

負極活物質が、カーボンブラック、黒鉛などの炭素質材料、 Si 、 Sn などの金属の酸化物などのリチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料からなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のコイン形非水二次電池。

【請求項 4】

高導電性物質の黒鉛質の炭素面間隔 d_{002} が 0.37nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のコイン形非水二次電池。

【請求項 5】

高導電性物質の金属が Al 、 Pt 、 Ti 、 Cu 、 Ni などの電池内でイオン化しない金属であることを特徴とする請求項 1 記載のコイン形非水二次電池。 20

【請求項 6】

低結晶炭素繊維の炭素面間隔 d_{002} が 0.38nm 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のコイン形非水二次電池。

【請求項 7】

ペレット状成形体が、表面が黒鉛質、金属などの高導電性物質で被覆された平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 以上の低結晶炭素繊維からなる導電助剤とそれ以外の導電助剤とを含むことを特徴とする請求項 1 記載のコイン形非水二次電池。

【発明の詳細な説明】 30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コイン形非水二次電池に関し、さらに詳しくは、電極の機械的強度が高く、サイクル特性および貯蔵特性が優れたコイン形非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯用電子機器の電源としては主としてリチウムイオン二次電池が用いられている。その理由としてはニッケル-カドミウム二次電池や金属水素化二次電池などに代表される従来の二次電池に比べて、軽量化が可能になったことと高電圧化が可能になったことが挙げられる。 40

【0003】

現在使用されているリチウムイオン二次電池では、 LiCoO_2 などの金属酸化物を正極に用い、黒鉛を負極に用いて、市販されている円筒形や角形のリチウムイオン二次電池では、その電極として金属箔に活物質を含む合剤塗膜を形成した塗布型電極が一般的に用いられている。このリチウムイオン二次電池の負荷特性を考えると、主として正極の負荷特性が律速になっており、また、導電助剤の選定も負荷特性に重要な影響を与えていて、その導電助剤としては、これまで、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどが用いられ、また、合剤層と集電体との間に前記導電性物質からなる層を形成し、導電性を確保することも提案されている（例えば、特許文献 1～2 参照）。 50

【 0 0 0 4 】

【 特 許 文 献 1 】

特 開 平 9 - 9 7 6 2 5 号 公 報 (第 1 頁)

【 特 許 文 献 2 】

特 開 平 1 1 - 3 1 2 5 1 6 号 公 報 (第 1 頁)

【 0 0 0 5 】

しかしながら、合剤のペレット状成形体を少なくとも一方の電極に用いる場合は、その成形体の厚みが通常の塗布型電極で採用されている厚み（通常、 $100\mu\text{m}$ 程度）よりもかなり厚く、厚みが数百 μm またはそれ以上になる場合が多いため、厚み方向の導電性は前記のような方法では充分に向上させることができない。また、導電助剤についても、その添加量を一意的に増加させることによって導電性を向上させることができるものの、それに伴って、活物質の充填比率が低下するため、容量密度を高くするという観点からは好ましくない。

10

【 0 0 0 6 】

また、比表面積の大きい導電助剤を用いた場合には、バインダーを多くしないと電極の機械的強度が低下するため、バインダーを多くせざるを得ず、そうすることによって、負荷特性の低下を引き起こすことになる。

【 0 0 0 7 】

そこで、黒鉛化した長繊維を導電助剤として用いることにより、導電助剤を多量に添加することなく、厚み方向の導電性を確保することが提案されている（例えば、特許文献3参

20

【 0 0 0 8 】

【 特 許 文 献 3 】

特 開 2 0 0 2 - 2 6 3 6 4 2 公 報 (第 1 頁)

【 0 0 0 9 】

しかしながら、この場合も、導電助剤の少量化による電極の機械的強度の著しい低下を抑制することができるものの、強度を向上させるまでにはいたらず、負荷特性を維持しつつ、電極の機械的強度を高めてサイクル特性や貯蔵特性を向上させることは困難である。

【 0 0 1 0 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

本発明は、前記のような合剤のペレット状成形体を少なくとも一方の電極に用いるコイン形非水二次電池における問題点を解決し、電極の機械的強度を高めて、サイクル特性および貯蔵特性が優れたコイン形非水二次電池を提供することを目的とする。

30

【 0 0 1 1 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

本発明は、正極と、負極と、前記正極と負極との間に介在するセパレータと、非水系の電解液とを、正極缶と負極缶と環状の絶縁性ガasketとで形成される密閉空間内に收容してなるコイン形非水二次電池において、正極または負極の少なくとも一方の電極を、少なくとも活物質と、表面が黒鉛質や金属などの高導電性物質で被覆された平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 以上の低結晶炭素繊維からなる導電助剤とを含む合剤のペレット状成形体で構成することによって、前記課題を解決したものである。

40

【 0 0 1 2 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

本発明が上記構成を採用することによって、電極の機械的強度が高く、サイクル特性および貯蔵特性が優れたコイン形非水二次電池を提供することができる理由を、以下に本発明の実施の形態とともに説明する。

【 0 0 1 3 】

まず、従来使用の黒鉛化長繊維について説明すると、従来使用の黒鉛化長繊維は、結晶性が高く炭素面の層構造が発達しているため、層方向の剥離が起こりやすい。従って、加圧成形時に外部から加えられる圧力によって上記黒鉛化長繊維が切れたり欠けたりして成形

50

前の状態を保持できなくなつて、機械的強度が低下する。

【0014】

これに対して、本発明で用いる低結晶炭素繊維（低結晶性の炭素繊維）は、結晶性が低いので機械的強度が高く、ゴルフクラブやテニスラケットなどの高い外部圧力などが加えられる部材にも用いられている。しかしながら、この低結晶炭素繊維は、導電性が黒鉛に比べて低いために、そのままでは導電助剤として用いることができない。そこで、本発明では、この低結晶炭素繊維に導電性を付与するため、その表面を黒鉛質、金属などの高導電性物質で被覆することによって、低結晶炭素繊維の高い機械的強度を保った状態で、低結晶炭素繊維に導電性を付与し、それによって、機械的強度が高く、導電性の高い導電助剤を得ているのである。

10

【0015】

ところで、リチウムイオン二次電池などの非水二次電池では、正極活物質として使用されている LiCoO_2 や負極活物質として使用されている黒鉛に、充放電時のそれらへのリチウムイオンの挿入・脱離により、膨張・収縮が生じ、黒鉛では10%程度、 LiCoO_2 でも0.1%程度変形を繰り返す。それによって、充放電の繰り返しや貯蔵中に電極に緩みが生じ、その電極の緩みにより、負荷特性が低下し、また、電池作製時の電解液の導入時の電極の膨潤によっても同様に負荷特性が低下し、その結果、サイクル特性や貯蔵特性が低下する。電極として合剤のペレット状成形体を用いる場合に、上記のような電極の緩みを防止するには、電極を構成する成形体自身の強度を高めることが必要であり、このことは塗布型電極の場合に比べて重要となる。

20

【0016】

本発明において、導電助剤の基材となる低結晶炭素繊維は、その炭素面間隔が0.38nm以上であることが好ましい。すなわち、炭素の結晶性は通常炭素面間隔 d_{002} によって決定されることが多く、低結晶炭素繊維の炭素面間隔が0.38nm以上であると、低結晶性が保持され、機械的強度を高く保つことができるが、炭素面間隔が0.38nmより小さくなると、結晶性が高くなり、機械的強度が低下する。この低結晶炭素繊維の炭素面間隔は、大きくなればなるほど結晶性が低くなって、機械的強度が高くなるが、実用上、0.45nm程度までのものを用いることが好ましい。また、本発明において、低結晶炭素繊維は電極の機械的強度を高く保つ観点から平均繊維長が100 μm 以上であることを要するが、この低結晶炭素繊維の平均繊維長は、100 μm 以上であれば、それ以上は成形体の厚みによって適宜選択すればよく、例えば、成形体の厚みが厚くなると、110 μm 以上が好ましく、200 μm 程度であってもよい。

30

【0017】

上記低結晶炭素繊維の表面を被覆する黒鉛質としては、特に限定されることはないが、その炭素面間隔 d_{002} が0.37 μm 以下であることが好ましい。これは上記黒鉛質の炭素面間隔 d_{002} が0.37nm以下であれば十分な導電性が確保されるからであり、この黒鉛質の炭素面間隔 d_{002} は小さくなるほど好ましく、天然黒鉛の炭素面間隔 d_{002} である0.35nmまでのものを用いることができる。また、上記低結晶炭素繊維の表面を被覆する金属としては、Al、Pt、Ti、Cu、Niなどの電池内でイオン化しない金属が導電性を良好に保持できるので好ましい。

40

【0018】

低結晶性炭素繊維の表面を黒鉛質で被覆する場合、その被覆方法としては、例えば、気相成長法などを採用することができ、その被覆厚みは特に限定されることはないが、通常、0.1~10 μm が好ましい。また、低結晶炭素繊維の表面を金属で被覆する場合、その被覆方法としては、例えば、蒸着などを採用することができ、その被覆厚みは特に限定されることはないが、通常、0.1~10 μm が好ましい。

【0019】

本発明において、正極の作製にあたり、正極の活物質としては、特に限定されることはないが、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウムイオンの挿入・脱離が可能なリチウム

50

含有複合酸化物が好ましい。

【0020】

また、正極の作製にあたっては、上記正極活物質、導電助剤以外にバインダーが必要であり、その正極のバインダーとしては、特に限定されることはないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム、ポリテトラフルオロエチレンなどが好ましい。また、正極の作製にあたって、上記表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維からなる導電助剤とそれ以外の導電助剤を併用することもできる。そのような導電助剤としては、特に限定されることはないが、例えば、カーボンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、気相成長炭素繊維などの炭素質材料、Al、Ptなどの金属粉などが挙げられる。ただし、これらの導電助剤を併用する場合、上記表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維からなる導電助剤が正極合剤中で1質量%以上含まれていることが好ましい。

10

【0021】

そして、正極の作製にあたっては、上記正極活物質、導電助剤、バインダーなどを混合して、正極合剤を調製し、それを金型に充填して加圧成形することによって、正極を構成する正極合剤のペレット状成形体が作製される。また、上記正極合剤の調製にあたって、正極活物質、導電助剤、バインダーを溶剤の存在下で混合し、それを乾燥して、粉砕すると、各成分がより均一に分散した正極合剤が得られる。

【0022】

本発明において、正極を上記表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維からなる導電助剤を含むペレット状成形体で構成している場合、負極は、負極活物質を含む負極合剤のペレット状成形体で構成してもよいし、また、金属リチウムやリチウム合金のみで構成してもよい。負極を負極合剤のペレット状成形体で構成する場合、負極活物質としては、リチウムイオンが挿入・脱離できるものであれば特に限定されることはないが、例えば、黒鉛、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維、低結晶カーボンなどの炭素質材料、Si、Snなどの金属の酸化物などが好ましい。

20

【0023】

また、負極を負極合剤のペレット状成形体で構成する場合、その作製にあたって、上記負極活物質以外にバインダーが必要であり、そのバインダーとしては、特に限定されることはないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースとの混合物、ポリアミドイミドなどが好ましい。そして、負極を負極合剤のペレット状成形体で構成する場合、この負極に前記のような表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維を導電助剤として用いてもよい。ただし、正極の作製にあたって前記の表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維を導電助剤を用いていない場合には、負極を負極合剤のペレット状成形体で構成し、かつ導電助剤としてこの表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維を用いることが必要である。この負極を前記のような表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維を導電助剤として用いた負極合剤のペレット成形体で構成する場合、その負極の作製にあたって、上記表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維からなる導電助剤とそれ以外の導電助剤を併用することもできる。そのような導電助剤としては、特に限定されることはないが、例えば、カーボンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、気相成長炭素繊維などの炭素質材料、Al、Ptなどの金属粉などが挙げられる。ただし、これらの導電助剤を併用する場合、上記表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維からなる導電助剤が負極合剤中で1質量%以上含まれていることが好ましい。

30

40

【0024】

本発明において、少なくとも活物質と、表面が黒鉛質、金属などの高導電性物質で被覆された平均繊維長100 μ m以上の低結晶炭素繊維からなる導電助剤とを含む合剤のペレット状成形体で構成する電極は、通常、その厚みが0.2mm以上のものが適している。

【0025】

本発明において、非水系の電解液、正極缶、負極缶、セパレータ、環状の絶縁性ガスケット

50

トなどは、特に限定されることなく、従来構成のものも用いることができ、また、電解液は液状のまま用いる場合ばかりでなく、ゲル化剤でゲル化してゲル状で用いてもよい。

【0026】

【実施例】

つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0027】

実施例 1

平均繊維長 $150\mu\text{m}$ 、炭素面間隔 d_{002} が 0.396nm の低結晶炭素繊維を用意し、この低結晶炭素繊維の表面に気相成長法によって黒鉛質を被覆した。被覆した黒鉛質の炭素面間隔 d_{002} は 0.339nm であり、被覆厚みは約 $2\mu\text{m}$ であった。正極活物質として平均粒径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 を用い、上記低結晶炭素繊維以外の導電助剤としてカーボンブラックを用い、上記 LiCoO_2 90質量部と上記表面が黒鉛質で被覆された低結晶炭素繊維 4質量部とカーボンブラック 1質量部とを混合し、得られた混合物 95質量部とあらかじめバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン 5質量部を N-メチル-2-ピロリドンに溶解させて調製しておいたバインダー溶液とを混合、攪拌することによって、合剤含有塗料を調製した。この塗料を一旦乾燥して、溶剤を除去した後、粉碎し、得られた正極合剤粉末を金型に充填して加圧成形することにより直径 16mm 、厚さ 0.9mm のペレット状成形体を作製し、これを正極とした。

【0028】

負極活物質として平均粒径 $3\mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化处理したものを用い、このメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化处理したもの 88質量部と前記表面が黒鉛質で被覆された低結晶炭素繊維 2質量部とを混合し、得られた混合物 90質量部とあらかじめバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン 10質量部を N-メチル-2-ピロリドンに溶解させて調製しておいたバインダー溶液とを混合、攪拌することによって合剤含有塗料を作製した。この塗料を一旦乾燥して、溶剤を除去した後、粉碎し、得られた負極合剤粉末を金型に充填して加圧成形することにより直径 16.5mm 、厚さ 0.7mm のペレット状成形体を作製して、これを負極とした。

【0029】

電解液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比 1 : 3 の混合溶媒に LiPF_6 を 1モル/リットル溶解させて調製した非水系電解液を用い、セパレータとしては微孔性ポリプロピレンフィルムを用い、正極缶としてはステンレス鋼製のものを用い、負極缶としてはステンレス鋼製のものを用い、環状の絶縁性ガスケットとしてはポリプロピレン製のものを用い、これらと前記正極および負極とで図 1 に示すようなコイン形非水二次電池を作製した。

【0030】

ここで、図 1 に示すコイン形非水二次電池について説明すると、1 は前記の正極で、2 は前記の負極であり、これらの正極 1 と負極 2 との間にはセパレータ 3 が介在し、これらの正極 1 と負極 2 とセパレータ 3 と前記電解液とは正極缶 4 と負極缶 5 と環状の絶縁性ガスケット 6 とで形成される密閉空間内に收容されている。

【0031】

これを詳細に説明すると、正極 1 は正極缶 4 に收容され、その正極 1 上にセパレータ 3 を載置し、電解液を注入し、負極 2 を載置し、その上から周辺部に絶縁性ガスケット 6 を取り付けた負極缶 5 をかぶせ、正極缶 4 の開口端部を内方に締めつけて絶縁性ガスケット 6 を負極缶 5 の周辺部と正極缶 4 の開口端部の内面に圧接することによって正極缶 4 と負極缶 5 との間隙を密閉することによってコイン形非水二次電池が組み立てられている。

【0032】

実施例 2

負極合剤の調製にあたって前記表面が黒鉛質で被覆された低結晶炭素繊維を用いず、メソカーボンマイクロビーズを黒鉛化处理したものとポリフッ化ビニリデンとの比率を質量比

10

20

30

40

50

で90:10になるように混合して負極合剤を調製した以外は、実施例1と同様にコイン形非水二次電池を作製した。

【0033】

実施例3

正極合剤の調製にあたって前記表面が黒鉛質で被覆された低結晶炭素繊維を用いず、それに代えて平均粒径 $25\mu\text{m}$ の天然黒鉛を用いて正極合剤を調製した以外は、実施例1と同様にコイン形非水二次電池を作製した。

【0034】

実施例4

平均繊維長 $150\mu\text{m}$ 、炭素面間隔 d_{002} が 0.396nm の低結晶炭素繊維を用意し、この低結晶炭素繊維の表面に抵抗加熱蒸着法によってA1を蒸着した。このA1による被覆厚みは約 $0.5\mu\text{m}$ であった。そして、実施例2で用いた表面が黒鉛質で被覆された低結晶炭素繊維に代えて、この表面がA1で被覆された低結晶炭素繊維を導電助剤として用いて実施例2と同様に正極合剤を調製し、その正極合剤を用いた以外は、実施例2と同様にコイン形非水二次電池を作製した。

【0035】

比較例1

実施例1で用いた表面が黒鉛質で被覆された低結晶炭素繊維に代えて、平均粒径 $25\mu\text{m}$ の天然黒鉛を用いて実施例1と同様に正極合剤を調製し、かつ実施例1で用いた表面が黒鉛質で被覆された低結晶炭素繊維を用いることなく、その分、負極活物質としての平均粒径 $3\mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化処理したものを増量し、それ以外は実施例1と同様に負極合剤を調製した。そして、それらの正極合剤および負極合剤を用いた以外は、実施例1と同様にコイン形非水二次電池を作製した。

【0036】

比較例2

平均繊維長 $150\mu\text{m}$ 、炭素面間隔 d_{002} が 0.338nm の黒鉛化炭素繊維を用意し、実施例2で用いた表面が黒鉛質で被覆された低結晶炭素繊維に代えて、上記黒鉛化炭素繊維を導電助剤として用いて実施例2と同様に正極合剤を調製し、その正極合剤を用いた以外は、実施例2と同様にコイン形非水二次電池を作製した。

【0037】

比較例3

平均繊維長 $70\mu\text{m}$ 、炭素面間隔 d_{002} が 0.396nm の低結晶炭素繊維を用意し、この低結晶炭素繊維の表面に気相成長法によって黒鉛質を被覆した。被覆した黒鉛質の炭素面間隔 d_{002} は 0.339nm であり、被覆厚みは約 $1\mu\text{m}$ であった。そして、実施例2で用いた表面が黒鉛質で被覆された低結晶炭素繊維に代えて、上記平均繊維長 $70\mu\text{m}$ の低結晶炭素繊維を基材としその表面に黒鉛質を被覆した低結晶炭素繊維を導電助剤として用いて実施例2と同様に正極合剤を調製し、その正極合剤を用いた以外は、実施例2と同様にコイン形非水二次電池を作製した。

【0038】

比較例4

平均繊維長 $150\mu\text{m}$ 、炭素面間隔 d_{002} が 0.396nm の低結晶炭素繊維を用意し、実施例2で用いた表面が黒鉛質で被覆された低結晶炭素繊維に代えて、上記の表面が黒鉛質で被覆されていない低結晶炭素繊維を導電助剤として用いて実施例2と同様に正極合剤を調製し、その正極合剤を用いた以外は、実施例2と同様にコイン形非水二次電池を作製した。

【0039】

上記実施例1～4および比較例1～4の電池について、充電電流密度を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、充電終止電圧を 4.2V 、放電終止電圧を 3.0V に固定し、その充電電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で 4.2V まで充電し、放電電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で、それぞれ 3.0V まで放電して初回放電容量を測定し、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ での初回

10

20

30

40

50

放電容量の $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ での初回放電容量に対する比率を負荷特性とし、また、充電電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、放電電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ での充放電を 100 回繰り返して放電容量を測定し、その 100 サイクル後の放電容量の初回放電容量に対する比率をサイクル特性とし、また、 60°C で 30 日間充電状態で貯蔵した後、放電電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ での放電容量を測定し、その貯蔵後の放電容量の貯蔵前の放電容量に対する比率を貯蔵特性とし、それぞれ百分率 (%) 表示で表 3 に示した。なお、表 1 には実施例 1 ～ 4 の電池の正極および負極の合剤組成、表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維の被覆材料、平均繊維長を示し、表 2 には比較例 1 ～ 4 の電池のそれらについて示す。なお、表 1 および表 2 では、スペース上の関係で、下記のように物質名を略号化して示す。また、表 1 および表 2 では、スペース上の関係で、負極活物質を単に「黒鉛」と表示しているが、正確には、この「黒鉛」とはメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化処理したものである。

10

【0040】

CCF：表面が高導電性物質で被覆された低結晶炭素繊維

CB：カーボンブラック

PVDF：ポリフッ化ビニリデン

CF：炭素繊維

【0041】

【表 1】

| | | 合劑組成 (質量比) | CCF | |
|-------|----|---|-----|-------------------|
| | | | 被覆材 | 平均纖維長 |
| 実施例 1 | 正極 | $\text{LiCoO}_2 / \text{CCF} / \text{CB} / \text{PVDF}$ (90 : 4 : 1 : 5) | 黒鉛質 | 150 μm |
| | 負極 | 黒鉛 / CCF / PVDF (88 : 2 : 10) | 黒鉛質 | 150 μm |
| 実施例 2 | 正極 | $\text{LiCoO}_2 / \text{CCF} / \text{CB} / \text{PVDF}$ (90 : 4 : 1 : 5) | 黒鉛質 | 150 μm |
| | 負極 | 黒鉛 / PVDF (90 : 10) | — | — |
| 実施例 3 | 正極 | $\text{LiCoO}_2 / \text{天然黒鉛} / \text{CB} / \text{PVDF}$ (90 : 4 : 1 : 5) | — | — |
| | 負極 | 黒鉛 / CCF / PVDF (88 : 2 : 10) | 黒鉛質 | 150 μm |
| 実施例 4 | 正極 | $\text{LiCoO}_2 / \text{CCF} / \text{CB} / \text{PVDF}$ (90 : 4 : 1 : 5) | Al | 150 μm |
| | 負極 | 黒鉛 / PVDF (90 : 10) | — | — |

10

20

30

40

【 0 0 4 2 】

【 表 2 】

| | | 合剤組成 (質量比) | CCFまたはCF | |
|------|----|--|----------|--------|
| | | | 被覆材 | 平均繊維長 |
| 比較例1 | 正極 | LiCoO ₂ / 天然黒鉛 / CB / PVDF (90 : 1 : 4 : 5) | — | — |
| | 負極 | 黒鉛 / PVDF (90 : 10) | — | — |
| 比較例2 | 正極 | LiCoO ₂ / CF / CB / PVDF (90 : 4 : 1 : 5) | 黒鉛化炭素繊維 | 150 μm |
| | 負極 | 黒鉛 / PVDF (90 : 10) | — | — |
| 比較例3 | 正極 | LiCoO ₂ / CCF / CB / PVDF (90 : 4 : 1 : 5) | 黒鉛質 | 70 μm |
| | 負極 | 黒鉛 / PVDF (90 : 10) | — | — |
| 比較例4 | 正極 | LiCoO ₂ / CF / CB / PVDF (90 : 1 : 4 : 5) | 被覆なし | 150 μm |
| | 負極 | 黒鉛 / PVDF (90 : 10) | — | — |

10

20

30

【 0 0 4 3 】

【 表 3 】

| | 負荷特性 〔 (10mA/cm ²) / (1mA/cm ²) 〕 | サイクル特性 (100サイクル) | 貯蔵特性 (60℃、30日間) |
|------|--|---------------------|--------------------|
| 実施例1 | 87% | 99% | 86% |
| 実施例2 | 84% | 93% | 81% |
| 実施例3 | 82% | 95% | 82% |
| 実施例4 | 86% | 93% | 82% |
| 比較例1 | 63% | 77% | 68% |
| 比較例2 | 84% | 86% | 73% |
| 比較例3 | 67% | 73% | 64% |
| 比較例4 | 58% | 66% | 55% |

10

20

【0044】

表3に示す結果から明らかなように、実施例1～4の電池は、比較例1～4の電池に比べて、サイクル特性および貯蔵特性が優れていた。これは、実施例1～4の電池では、比較例1～4の電池に比べて、正極または負極の少なくとも一方の電極の機械的強度が高くなったことに基づくものと考えられる。

【0045】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、正極または負極の少なくとも一方の電極の機械的強度を高めて、サイクル特性および貯蔵特性が優れたコイン形非水二次電池を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

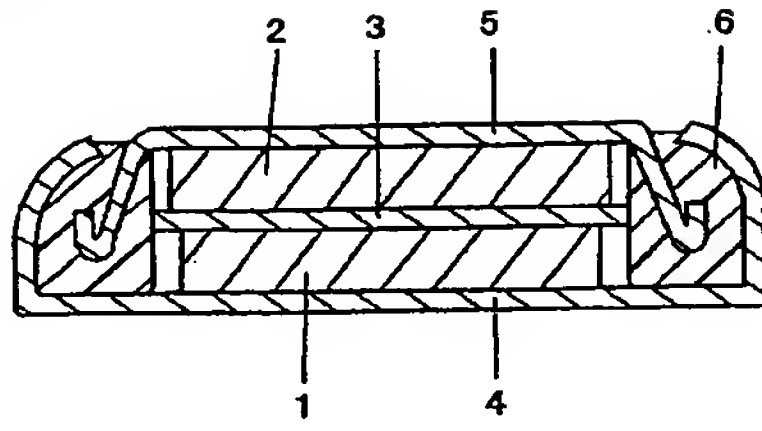
【図1】本発明に係るコイン形非水二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 環状の絶縁性ガスケット

40

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 10/40

Z

THIS PAGE LEFT BLANK